

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-280397

(P2000-280397A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	A
35/02	Z A B	35/02	Z A B J
B 0 5 D 7/02		B 0 5 D 7/02	
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-367728

(22) 出願日 平成11年12月24日 (1999. 12. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-20462

(32) 優先日 平成11年1月28日 (1999. 1. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 柏原 誠一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会内

(72) 発明者 横山 雅子

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会内

(54) 【発明の名称】 過酸化チタン含有酸化チタン膜を有する多層体

(57) 【要約】

【課題】 合成樹脂材料、樹脂被覆材料、樹脂塗装材料等の有機基材表面の光の照射や経時による劣化が大幅に改善され、且つ有機基材表面の色、光沢などを損なうことのない、防汚、防臭、抗菌性に優れた光触媒性機能材を提供する。

【解決手段】 有機基材と、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜とを有する多層体であって、上記有機基材と上記酸化チタン膜との間に、上記有機基材との親和性が高く、かつ乾燥後に親水性を呈する中間被膜を有する多層体。

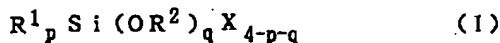
【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機基体と、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜とを有する多層体であって、上記有機基体と上記酸化チタン膜との間に、上記有機基体との親和性が高く、かつ乾燥後に親水性を呈する中間被膜を有することを特徴とする多層体。

【請求項2】 過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜が200℃以下の低温で形成されることを特徴とする請求項1記載の多層体。

【請求項3】 中間被膜が下記(Ⅰ)式で表されるアルコキシシランの1種類又は2種以上の部分加水分解縮合物から形成されることを特徴とする請求項1又は2記載の多層体。

【化1】



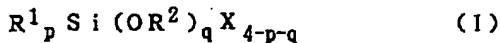
(式中、R¹は1価の有機基、R²は炭素数1～5のアルキル基、Xはハロゲン原子基、p+qは4～1の整数を表す。)

【請求項4】 中間被膜がコロイダルシリカを含有することを特徴とする請求項3記載の多層体。

【請求項5】 中間被膜がノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項3又は4記載の多層体。

【請求項6】 下記(Ⅰ)式で表されるアルコキシシランの1種又は2種以上の部分加水分解縮合物並びにノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする中間被膜用塗布液。

【化2】



(式中、R¹は1価の有機基、R²は炭素数1～5のアルキル基、Xはハロゲン原子基、p+qは4～1の整数を表す。)

【請求項7】 中間被膜がノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有する過酸化チタン溶液を塗布して形成されることを特徴とする請求項1又は2記載の多層体。

【請求項8】 中間被膜が200℃以下の低温で形成されることを特徴とする請求項7記載の多層体。

【請求項9】 過酸化チタンと、ノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および

有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種とを含有することを特徴とする中間被膜用塗布液。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、7又は8記載の多層体からなることを特徴とする照明カバー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂材料、樹脂被覆材料、又は樹脂塗装材料などの有機基体表面に光触媒活性を付与した光触媒機能材に関する。さらに詳細には、光励起によって起こる酸化還元反応により、基体表面に付着した有機物の分解・浄化、基体周辺の空気や水の脱臭・浄化、殺菌等の光触媒活性を有する酸化チタンを用いた光触媒機能材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光半導体である酸化チタンに、そのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ波長の光を照射すると、光励起により、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この光励起によって生じた電子の持つ強い還元力や、正孔の持つ強い酸化力は、その酸化還元反応により、基材表面に付着した有機物の分解・浄化、基材周辺の空気や水の脱臭・浄化、基材表面の殺菌等の機能を発揮することが知られている。

【0003】この酸化チタンの機能を実用的に使用する場合、何らかの基体上に固定した形で利用することが好ましく、その基体の材質が耐熱性の無機物である場合は、スパッタリング法(特開昭60-44053号公報)、有機チタネートの塗布・焼成(特開昭60-118236号公報)やチタニアゾルの吹き付け・焼成(特開平5-253544号公報)などの方法が採用されている。しかしながら、基体の材質が熱可塑性樹脂など有機物を主体とする場合には、高温での加熱・焼成は難しく、基体上に均一な酸化チタン膜を形成することが難しという問題があった。また、酸化チタンを直接担持すると、その触媒作用により基体である有機物が分解されたり、劣化したりすることが報告されており(大谷文章、高分子加工42巻、5号、p18(1993))、酸化チタンからなる光触媒層と基体表面との間に、保護層を設ける必要があるという問題もあった。

【0004】これらの問題を解決する方法として、特開平7-171408号公報には、水ガラス、ポリシロキサン等の無機系、あるいはシリコン系ポリマー、フッ素系ポリマー等の有機系からなる難分解性結着剤を介して光触媒粒子を基体上に接着させる方法並びに基体上に難分解性結着剤からなる第一層を設け、その第一層の上に、難分解性結着剤と光触媒粒子からなる第二層を設ける光触媒体の製造法が記載されている。しかし、ここで開示された方法では、光触媒粒子のほとんどは、結着剤層に埋没もしくは包埋されてしまい、光触媒としての触媒機能が十分に発揮されないという問題があった。

【0005】一方、光触媒粒子が結着剤層に埋没しない

製膜方法として、特開平10-53437号公報には、結着剤層として粘稠性のアモルファス型過酸化チタンを基体にコーティングする方法が開示されているが、この方法では、形成されるアモルファス型過酸化チタン層の膜厚が厚くなりやすい傾向にあり、屈折率が高いという酸化チタンの光学物性のために、干渉色の発生や透明性の劣化が起こる傾向にあり、色彩や意匠性を伴う基体表面に塗布する場合に不都合な場合があった。

【0006】

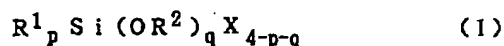
【発明が解決しようとする課題】本発明は、合成樹脂材料、樹脂被覆材料、樹脂塗装材料等の有機基体表面において、光の照射や経時による劣化が大幅に改善され、且つ該有機基体表面の色、光沢などを損なうことのない、防汚、防臭、抗菌性に優れた光触媒性多機能材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、有機基体表面に、乾燥前は親油性であって有機基体との密着性が高く、また乾燥後は親水性を呈する中間被膜を設け、その上に過酸化チタン含有酸化チタン膜を形成することで、上記課題が解決できる事を見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(1) 有機基体と、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜とを有する多層体であって、上記有機基体と上記酸化チタン膜との間に、上記有機基体との親和性が高く、かつ乾燥後に親水性を呈する中間被膜を有することを特徴とする多層体、(2) 過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜が200℃以下の低温で形成されることを特徴とする(1)記載の多層体、(3) 中間被膜が下記(1)式で表されるアルコキシシランの1種類又は2種類以上の部分加水分解縮合物から形成されることを特徴とする(1)又は(2)記載の多層体、

【0008】

【化3】



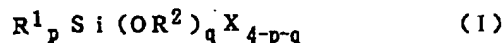
【0009】(式中、 R^1 は1価の有機基、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基、 X はハロゲン原子基、 $p+q$ は4～1の整数を表す。)

(4) 中間被膜がコロイダルシリカを含有することを特徴とする(3)記載の多層体、(5) 中間被膜がノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする(3)又は(4)記載の多層体、(6) 下記(1)式で表されるアルコキシシランの1種又は2種類以上の部分加水分解縮合物並びにノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ

素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする中間被膜用塗布液、

【0010】

【化4】



【0011】(式中、 R^1 は1価の有機基、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基、 X はハロゲン原子基、 $p+q$ は4～1の整数を表す。)

(7) 中間被膜がノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有する過酸化チタン溶液を塗布して形成されることを特徴とする(1)又は(2)記載の多層体、(8) 中間被膜が200℃以下の低温で形成されることを特徴とする(7)記載の多層体、(9) 過酸化チタンと、ノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種とを含有することを特徴とする中間被膜用塗布液、(10) (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(7)又は(8)記載の多層体からなることを特徴とする照明カバー、である。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる有機基体の材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどの熱可塑性樹脂、及びエポキシ、メラミン、フェノール、ポリウレタン、ポリアミドなどの熱硬化性樹脂、さらにウレタンラバー、ブチルラバー、ニトリルラバーなどのエラストマーが挙げられる。これらの樹脂材料を2種類以上用いることもできる。また、本発明の有機基体には、これらの樹脂を原料とする塗料で表面がコートされた基体も含まれる。

【0013】本発明で用いられる酸化チタン膜は、乾燥した中間皮膜表面上に、過酸化チタンを含有するアナターゼ型の酸化チタン分散液(以下、過酸化チタン含有酸化チタン膜形成用塗布液という。)をスプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スピンコーティング等の方法で塗布し、硬化させることによって形成することができる。該過酸化チタン含有酸化チタン膜形成用塗布液として、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を用いる。この過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液は、特開平10-67516号公報に記載された方法で作製することができる。まず、過酸化チタ

ン水溶液を調製する。該液の調製法としては、四塩化チタンを出発原料とする方法（特開平9-71418号公報）、水素化チタンを原料とする方法（特開昭62-252302号公報）、及び有機チタネートを原料とする方法（「建築設備と配管工事」1998年、6月号、P. 6）等が挙げられる。過酸化チタン水溶液の濃度は、0.001～5重量%の範囲が好ましい。0.001重量%未満であると生産性に欠け、5重量%を超えると液が粘稠となり、ゲル化し易く扱いにくくなる。

【0014】次に、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタンとして、上記過酸化チタン水溶液を、還流装置を用いて液状態の条件下で、85～200℃において、40～2時間の加熱処理によって、過酸化チタンを部分的にアナターゼ型酸化チタンに熱変性した分散液、あるいは、上記過酸化チタン水溶液に超微粒子アナターゼ型酸化チタンの固体粉末またはゾルを添加し、分散して得た分散液が用いられる。

【0015】本発明で用いられる過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液は、過酸化チタン基（Ti-O-O-H）成分とアナターゼ型酸化チタン成分を含有している分散液を意味し、両成分を含有していれば、必要に応じて、85～200℃において、40～2時間の加熱処理によって、あるいは、超微粒子アナターゼ型酸化チタンの固体粉末またはゾルの添加量を加減することによって、任意の成分組成に調整できる。過酸化チタン成分が100%では光触媒活性がなくなり、アナターゼ型酸化チタン成分が100%では製膜性に欠ける。ここで該分散液に含まれる過酸化チタン成分の含有量は、可視光・紫外分光光度計で410nm近傍をピークとする吸収特性が確認できる程度含有していれば良く、アナターゼ型酸化チタン成分の含有量は、塗布液の乾燥粉末のX線回折において、アナターゼ型酸化チタンピークが確認される程度に含有されていれば良い。

【0016】過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜の膜厚は、0.001μm以上1.0μm以下、好ましくは、0.01μm以上0.5μm以下、さらに好ましくは0.01μm以上0.3μm以下である。薄膜にすることにより、該酸化チタン膜の高透明性が発揮できるとともに酸化チタン膜特有の干渉縞の発生も防止することができる。製膜後、該膜に含まれる過酸化チタンの含有量は、特に限定されるものではないが、残存した過酸化基は、赤外分光において顕微ATR法により、900cm⁻¹近傍に現れる金属に結合した過酸化基のピークとして、その存在を確認することができる。しかし、乾燥塗膜の過酸化基は、安定な物質ではなく、乾燥後徐々に自然消失し、さらに光や熱により積極的に除去することもできる。

【0017】過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜の形成は、乾

燥した中間皮膜表面上に過酸化チタン溶液中にアナターゼ型酸化チタンが分散した液をスプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スピンコーティング等の方法で塗布し、硬化させることによって行う。該塗布膜の硬化は、熱処理または常温放置により架橋を形成させて進行させる。

【0018】本発明における中間被膜は、基体保護の機能と共に、多層体形成過程における過酸化チタンを含有するアナターゼ含有酸化チタン分散液の塗膜を容易に形成させるための機能も有している。このための中間被膜としては、有機基体との親和性が高く、かつ中間層の塗布後の乾燥塗膜表面が親水性であり、過酸化チタン含有酸化チタン膜との密着性が高いことが要求される。ここでの親和性が高いとは、塗布時に塗液が基材全面に対し、塗液が弾かれることなく一様に濡れることであり、かつその乾燥膜が、セロファンテープ（JIS Z 1522準拠）での剥離試験において、膜剥がれしない程度に密着性が良いことを意味する。また、乾燥後の親水性を呈しとは、乾燥した中間層被膜表面に水を垂らしたときに、水をはじかず一様に濡れることを意味する。すなわち、過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を中間被膜上に垂らした時に、中間被膜全体に一様に広がり、基体を傾斜させ流れ落ちる余分な液を除去した後も、一様に基体全体が濡れる程度の親和性を有していることである。

【0019】本発明においては、中間皮膜としてアルコキシランの部分加水分解縮合物からなる膜、過酸化チタン溶液を用いる膜が好ましく用いられる。次に、中間被膜としてアルコキシランの部分加水分解縮合物からなる膜を用いる場合を説明する。前記式（I）で表されるアルコキシランの部分加水分解縮合物溶液から形成される塗膜は、有機基体との親和性が良く、また乾燥すると該塗膜は親水性が高く、水濡れ性の高い膜となる。

【0020】この中間被膜を形成する塗布液としては有機基体との濡れ性が良いことが必要であり、溶媒として、液状アルコール類が用いられる。具体例を挙げれば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等が挙げられる。該アルコールは、1種または2種以上を混合して用いることもできる。溶媒の添加量は、用いるアルコキシランの重量に対し、1～1000倍量の範囲、好ましくは2～10倍量の範囲である。

【0021】また、加水分解縮合を促進させるため触媒を添加する。この添加する触媒は、加水分解を促進させるものであれば、特に限定されるものでなく、酸性触媒、塩基性触媒などが一般的に用いられる。酸性触媒として、たとえば硝酸、硫酸、塩酸などの無機酸あるいは蟻酸、酢酸、マレイン酸などの有機酸が用いられる。塩基性触媒として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのアルカリ性の水酸化物などが挙げら

れる。触媒の添加量は、アルコキシシランに対する触媒のモル比が $1/1000 \sim 1$ の範囲で、好ましくは $1/100 \sim 1/10$ の範囲である。

【0022】本発明で使用される式(I)で表されるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリブロムシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリクロロシラン、*n*-プロピルトリブロムシラン、*n*-プロピルトリブトキシシラン、*n*-プロピルトリプロポキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリプロポキシシラン、*n*-ヘキシルトリブトキシシラン、*n*-ヘキシルトリクロロシラン、*n*-ヘキシルトリブロムシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリエトキシシラン、*n*-デシルトリプロポキシシラン、*n*-デシルトリブトキシシラン、*n*-デシルトリクロロシラン、*n*-デシルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルジエトキシクロロシランなどが挙げられる。中でも、Si原子に結合する4つ置換基の内、少なくとも1つがアルキル基であるアルコキシシランが好ましく用いられる。

【0023】本発明において、中間被膜が積極的に親水性を呈する条件として、アルコキシシランの加水分解縮合物は、できるだけ極性基、特に水酸基を残存していることが望ましく、該加水分解縮合のための触媒は、酸触媒が好ましい。さらに、酸触媒の中でも、硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸の水溶液が好適である。加水分解縮合を促進する触媒添加後の溶液は、縮合が経時的に進行し、残留水酸基が減少するために疎水性にシフトするので、短時間で使用することが望ましく、望ましくは1時間以上12時間以内、さらに望ましくは1時間以上4時間以内である。

【0024】また、本発明において、上記アルコキシシランの部分加水分解縮合物のアルコール溶液に、コロイダルシリカを添加することが好ましい。コロイダルシリカを添加することで、アルコキシシランの部分加水分解縮合物を広範囲の縮合度で使用することを可能にし、かつ酸触媒添加後の溶液の使用可能時間もアルコキシシランだけの溶液よりも長くなり、24時間以内の使用が可能となる。コロイダルシリカの粒子径は、1nm以上40nm以下が好ましく、5nm以上20nm以下がより

好ましい。コロイダルシリカの製法は限定されないが、ケイ酸ナトリウム溶液を陽イオン交換することにより作られるシリカゾル、シリコンアルコキシドを加水分解して作られるシリカゾルが好ましく用いられる。コロイダルシリカの添加量は、乾燥後の中間被膜重量に対して、0.01重量%~80重量%の範囲で使用でき、好ましくは10重量%~50重量%の範囲である。

【0025】さらに、本発明のアルコキシシランの部分加水分解縮合物溶液には、ノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも一種を添加することが好ましい。上記アルコキシシラン加水分解縮合物からなる中間被膜は、該界面活性剤を含有していることにより、過酸化チタン含有酸化チタン膜形成用塗布液の塗工性、中間被膜の親水性を大きく向上させることができ、高密着性および高耐久性を可能にする。さらに最終的に形成された過酸化チタン含有酸化チタン膜の多層体としての可とう性をも向上させる効果がある。該界面活性剤の添加量は、乾燥後の中間皮膜重量に対して、0.0001重量%~50重量%の範囲で使用され、好ましくは、0.0001重量%~10重量%の範囲である。

【0026】本発明で使用できる具体例を挙げれば、ノニオン性界面活性剤として、ポリエチレングリコール系エステル型($\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$)、同系エーテル型($\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$)、同系アルキルフェノール型($\text{RPhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$)、多価アルコール部分エステル系ソルビタンエステル型、エステルエーテル系ポリオキシエチレンソルビタンエステル型が、シリコン界面活性剤として、シリコンポリマー鎖に、エチレングリコール鎖、もしくはプロピレングリコール鎖がブロックポリマー型、側鎖変性型、または末端変性型で結合したものが、フッ素系界面活性剤として、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステルが、有機金属界面活性剤として、 $[\text{R}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n)_2\text{M}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$ が、透明性と耐候性にとに優れることから好ましく、中でもシリコンポリマー鎖に、エチレングリコール鎖、もしくはプロピレングリコール鎖が側鎖変性または末端変性で結合したシリコン界面活性剤が塗液の安定性を維持しながら、基材濡れ性に富み、耐候性、透明性が更に優れることから特に好ましい(式中、Rはアルキル基、Phはフェニル基、Mは金属原子、nは1~100の整数を表す)。

【0027】該中間被膜の形成は、中間被膜用塗布液であるアルコキシシランの部分加水分解縮合物溶液を、有機基体表面にスプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スピンコーティング等の方法で塗布し、硬化させることによって行われる。塗膜の硬化は、熱処理または常温放置によりコーティング組成物の架橋を形成させて進行させ

る。中間被膜用塗布液には上述したように、コロイダルシリカ、および／又はノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも一種を添加することができる。

【0028】本発明の中間被膜として、過酸化チタン溶液に、ノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を添加して得られる塗布液を塗布して形成される中間層被膜も好ましく用いられる。過酸化チタン水溶液は、前記したように四塩化チタンを出発原料とする方法（特開平9-71418号公報）、水素化チタンを原料とする方法（特開昭62-252302号公報）や有機チタネートを原料とする方法（「建築設備と配管工事」1998年、6月号、P.6）などの方法により調製することができる。これらの方法で作成されるのは、水溶液であるが、乾燥を速めるためにアルコールなど極性有機溶媒で希釈や溶媒置換しても差し支えない（以下、水溶液の場合で説明する。）。

【0029】過酸化チタン水溶液は、塗布後200℃以下の温度で乾燥すれば、結晶性の酸化チタンには転移しないので、アナターゼ型酸化チタンのように有機基体を劣化させるほどの触媒活性を持たない。過酸化チタン水溶液を薄膜均質塗布するには、低濃度の過酸化チタン水溶液が好ましく、酸化チタン換算濃度で3重量%以下が好ましい。しかしながら、低濃度の過酸化チタン水溶液は溶液成分の大半が水であり、基体に薄く均一に塗布することができなかった。本発明者らは、過酸化チタン水溶液にノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を添加した溶液を中間被膜用塗布液として用いると、過酸化チタン水溶液を薄く均一に塗布でき、過酸化チタン含有酸化チタン膜形成用塗布液の塗工性を良くし、過酸化チタン含有酸化チタン膜の密着性を向上させることを見出した。また、界面活性剤を添加しても最終的に得られた多層体の耐候性に殆ど悪影響を与えずに、却って該多層体の可とう性を向上させることを見いだした。上記界面活性剤の中、その1重量%水溶液の有機基体に対する接触角が40度以下であるものが、薄く均一な被膜を形成できることから好ましく、さらに好ましくは、30度以下であるものが塗着効率が上がり、生産性が向上することから好ましい。

【0030】ノニオン性界面活性剤として、ポリエチレングリコール系エステル型（ $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ）、同系エーテル型（ $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ）、同系アルキルフェノール型（ $\text{RPhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ）、ポリプロピレングリコール系エステル型（ $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ）、同系エーテル型（ $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ）、同系アルキルフェノール型（ $\text{RPhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ）、多価アル

コール部分エステル系ソルビタンエステル型、エステルエーテル系ポリオキシエチレンソルビタンエステル型が、シリコン界面活性剤として、シリコンポリマー鎖に、エチレングリコール鎖、もしくはプロピレングリコール鎖がブロックポリマー型、側鎖変性型、または末端変性型で結合したものが、フッ素系界面活性剤として、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステルが、有機金属界面活性剤として、 $[\text{R}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n)_2\text{M}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$ が、透明性と耐候性に優れることから好ましく、中でもシリコンポリマー鎖に、エチレングリコール鎖、もしくはプロピレングリコール鎖がブロックポリマー型、側鎖変性または末端変性で結合したシリコン界面活性剤が塗液の安定性を維持しながら、基材濡れ性に富み、耐候性、透明性が更に優れることから特に好ましい（式中、Rはアルキル基、Phはフェニル基、Mは金属原子、nは1～100の整数を表す）。

【0031】また、該界面活性剤の添加量は、過酸化チタン水溶液の固形分量（酸化チタン換算）以下の量であれば問題ないが、通常、過酸化チタン溶液の固形分量に対し1～1/100の範囲で添加する。中間被膜の形成は、過酸化チタン水溶液に、ノニオン性界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を添加して得られる塗布液を、有機基体表面にスプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スピンコーティング等の方法で塗布し、硬化させることによる。塗膜の硬化は、熱処理または常温放置によりコーティング組成物の架橋を形成させて進行させる。

【0032】有機基体に加熱処理をする場合、10℃以上200℃以下の温度範囲で加熱することが好ましく、さらに30℃以上150℃以下の温度範囲が好ましい。200℃を越える温度で加熱すると、有機基体が熱変形、熱劣化を受けたり、また、中間被膜として過酸化チタン溶液を用いる場合は、200℃を越える温度で加熱処理することは、この中間被膜がアモルファス型からアナターゼ型に相転移することから好ましくない。

【0033】有機基体表面に塗膜形成される中間被膜の膜厚は、0.001μm以上1.0μm以下の範囲であることが基材保護性、透明性の点で好ましく、より好ましくは、0.05μm以上0.5μm以下であることが、製膜後に微少なクラックなどが入りにくくなり、さらに0.1μm以上0.4μm以下であることが生産性と膜厚制御の点で好ましい。本発明での塗膜を樹脂製の照明カバー、成型看板、照明器具、OA機器、各種装飾品あるいは樹脂塗装された外壁など、特に発光管を用いた照明カバーや照明器具に適用すれば、従来の製品が持つ意匠性を損なうことなく、製品に防汚、脱臭、殺菌な

どの光触媒機能を付与することが可能となる。また、中間皮膜に過酸化チタン溶液の塗布膜を用いた場合は、過酸化チタンの持つ帯電防止性能を付与することができることから製品の防汚性を一層増大させることを可能とする。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。有機基体として、旭化成工業（株）製アクリル樹脂板「デラグラスA」（10×10cm）を使用した。前処理（表面の脱脂）は、基体を、イソプロピルアルコール（和光純薬製特級）中に約1分間浸漬し、表面の脱脂を行った。

【0035】

【製造例1】＜過酸化チタン水溶液の製造＞四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）60重量%水溶液10mlに、2.5重量%アンモニア水を約100ml加えpH6〜7に中和させると、淡青味白色の水酸化チタン（ $Ti(OH)_4$ ）の沈殿物を生じる。この沈殿物をデカンテーションを繰り返すことにより洗浄後、ウェット固形分40gにイオン交換水1.8リットルを加えスラリーとし、30%過酸化水素水0.2リットルを作用させると、黄色透明の過酸化チタン水溶液が得られた。これをエバポレータを用いて1.7重量%（酸化チタン換算）になるよう濃度調整した。

【0036】

【製造例2】＜過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液の製造＞製造例1で得られた過酸化チタン水溶液を100℃で、6時間加熱処理をすると、過酸化チタンの大部分がアナターゼ型の結晶性酸化チタンの微粒子に転移した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を得た。該液に分散した結晶微粒子の数平均粒子径は、光学散乱による粒度分布計で測定したところ10nmであった。この溶液をエバポレータを用いて濃縮し、2.4重量%に調整した。

【0037】

【実施例1】メチルトリメトキシシラン13.6gにエタノール46gを加えた溶液に0.01Nの塩酸1.8gを添加し、1時間攪拌したものを中間被膜用塗布液とした。この塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体（厚さ1.5mm）に、スプレーガン（アネスト岩田製RG2-2）を用いてスプレーコートし、60℃、10分の条件で乾燥し、第1層とした。次いで、製造例2で得られた過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を同じくスプレーコートし、80℃、30分間乾燥して第2層とする多層体を得た。塗膜した基体の断面をSEM観察したところ膜厚は0.4μmであった。また、Ti濃度分布の解析から過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン層は0.1μmであった。さらに、塗膜表面の顕微赤外分光法（バイオラッド社製FTS-169）により、900 cm^{-1} 近傍に過酸化チタ

ン由来のピークを検出し過酸化基が存在していることを確認した。

【0038】

【実施例2】エチルトリエトキシシラン7.5gとエチルシリケート（コルコート社製 平均重合度4量体）7.5gを混合した後、エタノール112gで希釈後、2%硝酸水溶液24gを添加し、攪拌して加水分解させ、原液を得た。その後、原液をイソプロパノールで5倍に希釈して中間被膜用の塗布液を得た。この中間被膜用の塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体（厚さ1.5mm）にディップコートし、60℃、10分の乾燥により第1層を形成した。次いで、製造例2で得られた過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液をディップコートし、80℃、30分で乾燥して第2層とする多層体を得た。塗膜した基体の断面をSEM観察したところ膜厚は0.4μmであった。また、Ti濃度分布の解析から過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン層は0.1μmであった。さらに、塗膜表面の顕微赤外分光法により、900 cm^{-1} 近傍に過酸化チタン由来のピークを検出し、過酸化基が存在していることを確認した。

【0039】

【実施例3】テトラエトキシシラン3.5gとエチルトリエトキシシラン3.5gを混合した後、エタノール112gで希釈し、2%塩酸水溶液24gを添加し、攪拌して加水分解させ、原液を得た。その後、原液をイソプロパノールで5倍に希釈して中間被膜用の塗布液を得た。この中間被膜用の塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体（厚さ1.5mm）にスピンコーター（ミカサ（株）製1H-D2）を用いて2000rpmでスピンコートし、60℃、10分の乾燥により、膜厚0.2μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で得られた過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を500rpmでスピンコートし、80℃、30分で乾燥して膜厚0.5μmの第2層とした多層体を得た。

【0040】

【実施例4】実施例1の中間被膜用塗布液と同様に作製した溶液18gに、メタノールシリカゾル（日産化学工業（株）製）2gを添加した塗布液を、脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体（厚さ1.5mm）にディップコートし、60℃、10分の乾燥により膜厚0.3μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で得られた過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液をディップコートし、80℃、30分で乾燥して膜厚0.5μmの第2層とする多層体を得た。

【0041】

【実施例5】実施例1の中間被膜用塗布液と同様に作製した溶液18gにポリエチレングリコール系アルキルエーテル型のノニオン性界面活性剤（花王（株）製クリーンスルー710M）2gを添加して塗布液を調製し

た。この塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体(厚さ1.5mm)に回転数1500rpmでスピコートし、60℃、10分の乾燥により膜厚0.05μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で作成した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を回転数300rpmでスピコートし、80℃、30分の乾燥して膜厚0.6μmの第2層とする多層体を得た。

【0042】

【実施例6】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液95gに8重量%のポリエチレングリコール系アルキルフェニルエーテル型のノニオン性界面活性剤(日本油脂(株)製 NS-210)5gを添加した塗布液を調整した。この塗布液のアクリル樹脂基材に対する接触角を接触角計(協和界面科学(株)製 CA-S150型)で測定したところ、20度であった。この塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体(厚さ1.5mm)に回転数500rpmでスピコートし、60℃、10分の乾燥により膜厚0.1μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で作成した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を1.2重量%になるように蒸留水で希釈した後、回転数500rpmスピコートし、80℃、30分の乾燥して膜厚0.1μmの第2層とする多層体を得た。

【0043】

【実施例7】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液95gに8重量%のポリエチレングリコール系アルキルフェノール型のノニオン性界面活性剤(日本油脂(株)製 NS-210)水溶液5gを添加した塗布液を調整した。この塗布液を脱脂の前処理をしない10cm角のアクリル樹脂基体(厚さ1.5mm)に回転数1500rpmでスピコートし、60℃、10分の乾燥により膜厚0.05μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で作成した過酸化チタン溶液を製膜剤とするアナターゼ型酸化チタン分散液を回転数300rpmでスピコートし、80℃、30分の乾燥して膜厚0.2μmの第2層とする多層体を得た。

【0044】

【実施例8】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液90gに、8重量%の側鎖変性型のシリコン系界面活性剤FZ2105(日本ユニカー製)水溶液5gを添加した塗布液を調整した。基体として、旭化成工業製のアクリル板「デラグラスA」(10cm角、厚さ2mm)を用い、スピコーター(ミカサ(株)製 1H-D2)にて1500rpmの回転速度で上記調整した過酸化チタン水溶液をコーティングし、60℃、15分間、オープンにて加熱乾燥し、膜厚0.05μmの第1層膜を形成した。ここで、コーティング前の基体に対する溶液の接触角は、15度であった。次いで、製造例2で作製した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を上記スピコーターにて1500rpmの回転速度で塗布

し、80℃、30分間の加熱乾燥を行い、膜厚0.05μmを第2層とする多層体を得た。

【0045】

【実施例9】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液90gに、0.8重量%の側鎖変性型のシリコン系界面活性剤(日本ユニカー製 L77)のイソプロパノール液5gを添加して塗布液を調整した。基体として、アクリル板(旭化成工業(株)製デラグラスA(10cm角、厚さ2mm))を用い、スピコーター(ミカサ(株)製 1H-D2)にて500rpmの回転速度で、上記調整した過酸化チタン水溶液をコーティングし、60℃、15分間、オープンにて加熱乾燥を行い、膜厚0.1μmの第1層膜を形成した。ここで、コーティング前の基体に対する溶液の接触角は3度であった。

【0046】次いで、製造例2で作製した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を上記スピコーターにて300rpmの回転速度で塗布し、80℃、30分間の加熱乾燥を行い、膜厚0.2μmを第2層とする多層体を得た。光触媒を表面に担持した機能性樹脂体を得た。この試料のコーティング膜の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、膜厚は0.3μmであった。

【0047】

【実施例10】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液90gに、フッ素系ノニオン性界面活性剤であるブチルカルビトール50重量%溶液(住友3M製 FC-430)0.4gを添加して塗布液を調整した。基体として、脱脂した10cm角のポリカーボネート樹脂板(三菱レイヨン(株)製 SHINKOLITE)を用い、スピコーター(ミカサ(株)製 1H-D2)にて1000rpmの回転速度で上記調整した過酸化チタン水溶液をコーティングし、60℃、15分間オープンにて加熱乾燥を行い、膜厚0.05μmの第1層膜を形成した。ここで、コーティング前の基材に対する溶液の接触角は、28度であった。次いで、製造例2で作製したアナターゼ結晶変性した過酸化チタン水溶液を上記スピコーターにて1000rpmの回転速度で塗布し、80℃、30分間の加熱乾燥を行い、膜厚0.15μmを第2層とする多層体を得た。

【0048】

【比較例1】シランカップリング剤N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製)の5g/リットル水溶液20gに、コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製 スノーテックスXS)2gを加え調整した液を、脱脂したアクリル樹脂基体(厚さ1.5mm)にスピコーター(ミカサ(株)製 1H-D2)にて回転数5000rpmスピコートし、60℃、10分間の乾燥を行い膜厚0.2μmの第1層を形成した。次に、製造例2で作成した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を500

rpmでスピンコートし、80℃、30分の乾燥して膜厚0.2μmの第2層とする多層体を得た。実施例3から10および比較例1において、膜厚測定は蛍光X線測定でのSi及びTiの強度から膜厚に換算した。換算係数は、実施例1で得たSEM観察での実測膜厚をもとに、算出した。

【0049】＜塗膜性能の評価1＞

・塗膜の密着性

多層体試料片の塗膜の密着性は、試料の塗膜表面にJIS Z 1522に規定されるセロハンテープを貼付け、さらにこれを引き剥がして塗膜剥離の有無を調べた。

〔評価基準〕

- A：全く剥離無し
- B：部分的に剥離あり
- C：完全に剥離

・塗膜の透明性

脱脂処理だけを施したアクリル樹脂基体もしくはポリカーボネート樹脂基体をリファレンスとして、各試験片を波長550nmの全光線透過率を可視光・紫外分光光度計（日本分光社製 V-550）を用いて測定した。

・塗膜の耐候性

試料片に対しキセノンアーク式による促進耐候試験を、*

*アトラス社製サンシャインウェザーオメーターCi35型を用いて、試験時間1000時間、ブラックパネル温度63℃、120分サイクル、18分間降雨の条件で行った。試験後の試料を（1）の密着性試験と同じ評価基準で評価した。

・光触媒性

大きさ10cm角の過酸化チタン含有酸化チタンを担持したアクリル樹脂基体を3リットルのテドラバッグ内に設置した。この容器中に空気とアセトアルデヒドの混合ガスを、アセトアルデヒド濃度が100ppmになるように加えた。担持試料に紫外線強度2mW/cm²のブラックライト（松下電器製）の光を2時間照射後、容器内部のアセトアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフにより測定し、その減少量により光触媒活性を評価した。

〔評価基準〕

- A：5ppm以下
- B：5～50ppm
- C：50ppm以上

下記表1に上記実施例1～10及び比較例1の評価結果を示す。

【0050】

【表1】

	初期密着性	耐候性	光触媒性	光線透過率
実施例1	A	A	A	95%
実施例2	A	A	A	95%
実施例3	A	A	A	95%
実施例4	A	A	A	95%
実施例5	A	A	A	90%
実施例6	A	A	A	92%
実施例7	A	A～B	A	95%
実施例8	A	A	A	95%
実施例9	A	A	A	95%
実施例10	A	A～B	A	90%
比較例1	A	C	B	80%

【0051】＜塗膜の性能評価2＞

・塗膜の表面抵抗率

製膜乾燥後の試料片を23℃、50%RHの暗照下で24時間保管し、東亜電波工業製の表面抵抗測定器（SME-8310）を用いて測定した。

・塗膜のヤニ分解性

色彩色差計CR-200b（ミノルタ製）を用いて、まず試料表面のイエローインデックス(YI)を測定し、YI₀とした。次に、直径6.7cm、高さ20cmの円筒の上面にその試料片を光触媒面を下にしてセットし、下部よりマイルドセブン1本を先端より1.5cm燃やし、筒内にたばこの煙を充満させ、試料触媒面にヤニ汚れを付着させる。このときのイエローインデックスをYI₁と※

した。次に、400Wの高圧水銀灯を試料表面に照射し、48時間後のイエローインデックスYI₂を測定した。ヤニ分解性は、次式で定義した。

$$\text{【0052】(ヤニ分解性)} = \{1 - (YI_2 - YI_0) / (YI_1 - YI_0)\} \times 100 \quad (\%)$$

・塗膜の親水性

20Wのブラックライトブルー蛍光灯を用いて、紫外線強度1mW/m²で試料表面を2時間照射した後、接触角計CA-S150型（協和界面科学（株）製）を用いて、光触媒面の水接触角を測定した。下記表2に、実施例3、6、8～10の評価結果を示す。

【0053】

【表2】

	第1層コーティング液中の界面活性剤の種類	第2層コーティング液中のアナターゼ酸性過酸化チタン溶液濃度	表面抵抗率 (Ω/\square)	ヤニ分解性	水接触角 ($^{\circ}$)
実施例3	—	2.4	2.60E+14	88%	0
実施例6	NS210	1.2	2.64E+09	84%	0
実施例8	FZ2105	2.4	1.29E+10	85%	0
実施例9	L77	2.4	3.35E+09	90%	0
実施例10	FC-430	2.4	1.59E+10	83%	0

(注)有機基体として用いたアクリル樹脂「デラグラスA」およびポリカーボネート樹脂「SHINKOLITE」の表面抵抗率は、両者とも無限大であった。

【0054】

【発明の効果】本発明の光触媒多層体は、基体との密着性が高く、耐候性に優れ、かつ均質薄膜塗布による塗工性の向上により、透明性が高く、色、光沢などの基体意匠性を損ねることのない光触媒体を実現するものであり、太陽光、室内照明光の下で、防汚、防臭、抗菌性等の優れた光触媒活性を発現するものである。また、中間*

*被膜に界面活性剤を含有した過酸化チタン溶液を塗布してなる被膜を用いた光触媒多層体は帯電防止能を有することから特に防汚性に優れる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における過酸化チタン含有酸化チタン膜を有する多層体の模式図である。

【図1】

3. 過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン層膜
2. 中間被膜
1. 有機基体

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

B05D 7/24

C08J 7/04

識別記号

303

CFJ

FI

B05D 7/24

C08J 7/04

テマコード(参考)

303A

CFJA